

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 AVR. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



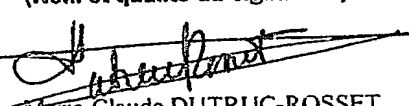

N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260599

REMISE DES PIÈCES DATE 21 JUIN 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0207731 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 21 JUIN 2002 PAR L'INPI		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Marie-Claude DUTRUC-ROSSET RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq 93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02080/MCDR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date / /
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date / /
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	N°
Demande de brevet initiale		N°	Date / /
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PREPARATION D'UN ACIDE CARBOXYLIQUE INSATURE.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		6 . 4 . 2 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	26, quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92512	BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 21 JUIN 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0207731 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		R 02080/MCDR	
6 MANDATAIRE			
Nom		DUTRUC-ROSSET	
Prénom		Marie-Claude	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11/02/1998	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie Coq	
	Code postal et ville	93306	AUBERVILLIERS CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 53 56 54 11	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 53 56 54 10	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
 Marie-Claude DUTRUC-ROSSET			

PROCEDE DE PREPARATION D'UN ACIDE CARBOXYLIQUE INSATURE.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un acide
5 carboxylique insaturé à partir de l'aldéhyde correspondant.

L'invention vise plus particulièrement la préparation d'un acide
carboxylique aliphatique présentant au moins une insaturation conjuguée avec
le groupe carbonyle.

Elle concerne notamment la préparation de l'acide gérannique.

10 La préparation d'un acide carboxylique insaturé, en particulier de l'acide
gérannique n'est pas aisée à réaliser.

La plupart des procédés décrits dans la littérature font appel à un oxydant
chimique. Ainsi, on a décrit [J. Prakt. Chem. (1936), 147, 199] la préparation
15 de l'acide gérannique par oxydation du citral, en présence de nitrate d'argent et
en milieu basique. Un tel procédé fait appel à un réactif coûteux utilisé en forte
quantité.

Il est connu également de faire l'oxydation par l'oxyde de manganèse
utilisé en large excès [Corey et al, J.A.C.S, (1968), 90, 5616] ou par le chlorite
20 de sodium [Dalcanale et al, J. Org. Chem., 51 (4), 567-9].

Aucun des procédés décrits d'oxydation du citral ne fait appel à un
système catalytique mais à un oxydant utilisé en quantité stoechiométrique.

Par ailleurs, on a décrit [A.-B. Crozon et al, New. J. Chem., (1998), 269-
273] la préparation d'un acide carboxylique aliphatique insaturé par oxydation
25 d'un alcool à savoir le 9-décén-1-ol, par l'air, dans un milieu dioxane-eau, en
présence de catalyseurs au palladium ou platine supportés et de potasse. Il
est possible d'obtenir l'acide 9-décénoïque à partir du 9-decen-1-ol.

Toutefois, si le procédé décrit est appliqué pour effectuer l'oxydation du
citral, la demanderesse a constaté que l'on ne parvenait pas à obtenir de
30 l'acide gérannique mais seulement une cétone, la 6-méthyl-5-heptèn-2-one.

L'objectif de la présente invention est de fournir un procédé faisant
intervenir un système catalytique.

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente
35 invention, un procédé de préparation d'un acide carboxylique insaturé à partir de
l'aldéhyde correspondant caractérisé par le fait qu'il consiste à effectuer
l'oxydation dudit aldéhyde, en milieu basique contrôlé et à l'aide d'oxygène
moléculaire ou un gaz en contenant, en présence d'un catalyseur à base de

palladium et/ou de platine et d'un activateur à base de bismuth, dans des conditions telles que l'oxydation se fait en régime diffusionnel.

Il a été trouvé en particulier qu'un acide carboxylique aliphatique insaturé pouvait être obtenu par oxydation d'un composé comprenant une ou deux doubles liaisons dans la mesure où l'on contrôlait à la fois le régime de la réaction qui doit être un régime diffusionnel et la basicité du milieu.

Dans le présent texte, on entend par « régime diffusionnel » dénommé également « régime physique », un régime qui correspond à la définition classique connue par l'Homme du Métier.

A cet effet, on peut se reporter aux différents ouvrages de J. RICHARDSON, Principes of catalyst development (1989), Plenum Press New York et de J. VILLERMAUX, Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs (1993), Lavoisier.

Les conditions de régime diffusionnel sont des conditions telles que la concentration en oxygène dissous dans le milieu est proche de zéro.

Le procédé de l'invention s'applique tout particulièrement à l'oxydation de tous les composés de type aldéhyde qui risquent de subir une dégradation ou une isomérisation pendant la réaction d'oxydation en milieu aqueux basique.

Il s'agit donc d'un aldéhyde aliphatique ou cycloaliphatique présentant au moins une insaturation, une double liaison ou une triple liaison.

Le procédé de l'invention s'applique tout à fait bien à un aldéhyde aliphatique présentant deux doubles liaisons dont au moins une est conjuguée avec le groupe carbonyle.

L'invention concerne préférentiellement la mise en œuvre d'un aldéhyde insaturé de type terpénique. On entend par « terpène », les oligomères dérivés de l'isoprène. Ledit substrat comprend un nombre d'atomes de carbone multiple de 5. Par « nombre total d'atomes de carbone », on inclut le groupe formyle.

L'aldéhyde mis en œuvre dans le procédé de l'invention peut être symbolisé par la formule suivante :



dans ladite formule (I) :

- A représente un groupe hydrocarboné présentant au moins une insaturation ayant de 4 à 19 atomes de carbone qui peut être un groupe aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe carbocyclique saturé ou insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un enchaînement d'un groupe aliphatique saturé ou insaturé et/ou d'un carbocycle saturé, insaturé ou aromatique.

Ainsi, l'insaturation peut être portée par une chaîne hydrocarbonée aliphatique et/ou bien incluse dans un cycle.

Le substrat intervenant dans le procédé de l'invention répond plus particulièrement, à la formule (I) dans laquelle A représente un groupe
5 aliphatique acyclique insaturé.

A représente un groupe aliphatique acyclique linéaire ou ramifié ayant de préférence de 4 à 19 atomes de carbone comprenant une à plusieurs insaturations sur la chaîne, généralement, 1 à 5 insaturations qui peuvent être
10 des doubles liaisons simples ou conjuguées ou des triples liaisons : l'insaturation pouvant être en bout de chaîne et/ou bien à l'intérieur de la chaîne et/ou conjuguée avec le groupe CO.

La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement porteuse de un ou plusieurs substituants dans la mesure où ils ne réagissent pas dans les conditions réactionnelles et l'on peut mentionner notamment un atome
15 d'halogène ou un groupe trifluorométhyle.

Les substrats aliphatiques insaturés préférés sont ceux qui répondent à la formule (I) dans laquelle A représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 4 à 19 atomes de carbone et comprenant au moins une double liaison, de
20 préférence deux doubles liaisons dont au moins une est conjuguée avec le groupe CO.

Comme exemples plus spécifiques de A, on peut mentionner les groupes comprenant 8 atomes de carbone présentant une double liaison, et portant deux groupes méthyle, de préférence en position 3 et 7.

A titre d'exemples de A, on peut mentionner un groupe octèn-7-yle, un
25 groupe 2,6-diméthylheptadiè-1,5-nyle

Dans les composés répondant à la formule (I), A peut représenter un groupe aliphatique cyclique incluant une double liaison dans le cycle.

A représente un carbocycle ayant de 3 à 8 atomes de carbone dans le cycle, de préférence, 5 ou 6 et comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, de
30 préférence, 1 ou 2 doubles liaisons. Dans ce cas, la double liaison est incluse dans le cycle.

Les substrats cycloaliphatiques insaturés préférés sont ceux qui répondent à la formule (I) dans laquelle A représente un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence 5 ou 6 et comprenant une double liaison.

35 Comme exemples préférés de groupes A, on peut mentionner notamment le cyclopentène, le cyclohexène, le 1-méthylcyclohex-1-ène, le 4-méthylcyclohex-1-ène, le cycloheptène, le menthène.

A représente un groupe carbocyclique polycyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone dans chaque cycle et dont au moins l'un des cycles comprend une insaturation ; l'autre cycle pouvant être saturé ou aromatique.

5 A est de préférence bicyclique ce qui signifie qu'au moins deux cycles ont deux atomes de carbone en commun.

Comme exemples de A, on peut mentionner entre autres, le norbornène et le norbornadiène.

10 Il est également possible de partir d'un substrat résultant de l'enchaînement d'un groupe aliphatique saturé ou insaturé et/ou d'un carbocycle saturé, insaturé ou aromatique.

Il y a présence d'au moins une insaturation sur une chaîne aliphatique et/ou dans un cycle.

15 On vise en particulier les substrats de formule (I) dans laquelle A représente un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, porteur d'un substituant cyclique. Par cycle, on entend de préférence, un cycle carbocyclique saturé, insaturé ou aromatique, de préférence cycloaliphatique ou aromatique notamment cycloaliphatique comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzénique.

20 Le groupe aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel et des exemples sont donnés ci-dessus.

A représente un groupe aliphatique porteur d'un substituant cyclique présentant au moins une insaturation sur la chaîne aliphatique et/ou dans le cycle.

25 L'invention vise en particulier les substrats constitués par une chaîne aliphatique insaturée porteuse d'un groupe phényle et l'on peut citer notamment que un groupe styrényle.

30 Dans le cas d'un cycle, la présence de substituants n'est pas exclue dans la mesure où ils sont compatibles avec l'application envisagée. Les substituants portés le plus souvent par le carbocycle sont un ou plusieurs groupes alkyle, de préférence trois groupes méthyle, un groupe méthylène (correspondant à une liaison exocyclique), un groupe alcényle, de préférence un groupe isopropényle.

35 Comme exemples d'aldéhydes susceptibles d'être mis en œuvre, on peut citer :

- les aldéhydes terpéniques aliphatiques insaturés tels que :
 - . le néral,
 - . le préнал,

- . le géraniol,
- . le citronellal,
- les aldéhydes terpéniques cycloaliphatiques monocycliques ou polycycliques, insaturés tels que :

- 5 . le 1,3,5-triméthyl 4-hydroxyméthylcyclohexène,
- . l'aldéhyde campholénique.

Parmi tous les aldéhydes précités, les aldéhydes préférés sont les suivants :

- 10 . le citral,
- . le préнал,
- . le rétinal.

Le composé auquel s'applique de manière plus particulièrement intéressante le procédé selon l'invention est la préparation de l'acide gérannique.

15 Le catalyseur mis en œuvre dans le procédé de l'invention, doit travailler en régime physique.

A cet effet, on limite la quantité d'oxygène dissous dans le milieu en contrôlant différents paramètres de procédé tels que température, pression et agitation. Il importe que l'oxygène soit consommé dès qu'il arrive dans le milieu.

20 Le catalyseur intervenant dans le procédé de l'invention est à base d'un métal dénommé M_1 qui est le palladium, le platine ou leurs mélanges.

On utilise de préférence, des catalyseurs de platine et/ou de palladium, pris sous toutes les formes disponibles telles que par exemple : le noir de platine, le noir de palladium, l'oxyde de platine, l'oxyde de palladium ou le métal noble lui-même déposé sur des supports divers tels que le noir de carbone, le graphite, le 25 charbon activé, les alumines et silices activées ou des matériaux équivalents. Des masses catalytiques à base de carbone conviennent particulièrement.

Généralement, le métal est déposé à raison de 0,5 % à 95 %, de préférence de 1 % à 5 % du poids du catalyseur.

30 La quantité de ce catalyseur à mettre en œuvre, exprimée en poids de métal M_1 par rapport à celui du composé de formule (I) peut varier de 0,001 à 10 % et, de préférence, de 0,002 à 2 %.

Pour plus de détails sur les catalyseurs, on peut se référer à US-A-3 673 257, FR-A-2 305 420, FR-A-2 350 323.

35 Selon une variante du procédé de l'invention, on amène au préalable, le métal M_1 au degré d'oxydation zéro, en introduisant du formol sous une forme quelconque (formol aqueux, trioxane ou polyoxyméthylène) en quantité adéquate. A titre indicatif, on précisera que la quantité à mettre en œuvre exprimé en poids de formol par gramme de métal peut varier de 0,02 g à 0,1 g /g

On met le bismuth à titre d'activateurs. De préférence, on fait appel au bismuth, sous forme de métaux libres ou de cations. Dans ce dernier cas, l'anion associé n'est pas critique et l'on peut utiliser tous dérivés de ces métaux. De préférence, on met en œuvre le bismuth métal ou ses dérivés.

5 On peut faire appel à un dérivé minéral ou organique du bismuth dans lequel l'atome de bismuth se trouve à un degré d'oxydation supérieur à zéro, par exemple égal à 2, 3, 4 ou 5. Le reste associé au bismuth n'est pas critique dès l'instant qu'il satisfait à cette condition. L'activateur peut être soluble ou insoluble dans le milieu réactionnel.

10 Des composés illustratifs d'activateurs qui peuvent être utilisés dans le procédé selon la présente invention sont : les oxydes de bismuth ; les hydroxydes de bismuth ; les sels d'hydracides minéraux tels que : chlorure, bromure, iodure de bismuth ; les sels d'oxyacides minéraux tels que : sulfite, sulfate, nitrite, nitrate, phosphite, phosphate, pyrophosphate, carbonate,
15 perchlorate de bismuth ; les sels d'oxyacides dérivés de métaux de transition tels que : vanadate, niobate, tantalate, chromate, molybdate, tungstate, permanganate de bismuth.

D'autres composés appropriés sont également des sels d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques tels que : acétate, propionate, benzoate,
20 salicylate, oxalate, tartrate, lactate, citrate de bismuth ; des phénates tels que : gallate et pyrogallate de bismuth. Ces sels et phénates peuvent être aussi des sels de bismuthyle.

A titre d'exemples spécifiques, on peut citer :

- comme oxydes : BiO ; Bi_2O_3 ; Bi_2O_4 ; Bi_2O_5 .
- 25 - comme hydroxydes : $\text{Bi}(\text{OH})_3$,
- comme sels d'hydracides minéraux : le chlorure de bismuth BiCl_3 ; le bromure de bismuth BiBr_3 ; l'iodure de bismuth BiI_3 ,
- comme sels d'oxyacides minéraux : le sulfite basique de bismuth $\text{Bi}_2(\text{SO}_3)_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$; le sulfate neutre de bismuth $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$; le sulfate de bismuthyle
30 $(\text{BiO})\text{HSO}_4$; le nitrite de bismuthyle $(\text{BiO})\text{NO}_2, 0,5\text{H}_2\text{O}$; le nitrate neutre de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$; le nitrate double de bismuth et de magnésium $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 24\text{H}_2\text{O}$; le nitrate de bismuthyle $(\text{BiO})\text{NO}_3$; le phosphite de bismuth $\text{Bi}_2(\text{PO}_3\text{H})_3, 3\text{H}_2\text{O}$; le phosphate neutre de bismuth BiPO_4 ; le pyrophosphate de bismuth $\text{Bi}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$; le carbonate de bismuthyle $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$,
35 $0,5\text{H}_2\text{O}$; le perchlorate neutre de bismuth $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3, 5\text{H}_2\text{O}$; le perchlorate de bismuthyle $(\text{BiO})\text{ClO}_4$,
- comme sels d'oxyacides dérivés de métaux de transition : le vanadate de bismuth BiVO_4 ; le niobate de bismuth BiNbO_4 ; le tantalate de bismuth BiTaO_4 ;

le chromate neutre de bismuth $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)$; le dichromate de bismuthyle $[(\text{BiO})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; le chromate acide de bismuthyle $\text{H}(\text{BiO})\text{CrO}_4$; le chromate double de bismuthyle et de potassium $\text{K}(\text{BiO})\text{CrO}_4$; le molybdate de bismuth $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$; le tungstate de bismuth $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$; le molybdate double de bismuth et de sodium $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$; le permanganate basique de bismuth $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{MnO}_4$.

- comme sels d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques : l'acétate de bismuth $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$; le propionate de bismuthyle $(\text{BiO})\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$; le benzoate basique de bismuth $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Bi}(\text{OH})_2$; le salicylate de bismuthyle $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{BiO})(\text{OH})$; l'oxalate de bismuth $(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Bi}_2$; le tartrate de bismuth $\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3, 6\text{H}_2\text{O}$; le lactate de bismuth $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)\text{OBi}, 7\text{H}_2\text{O}$; le citrate de bismuth $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Bi}$.

- comme phénates : le gallate basique de bismuth $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7\text{Bi}$; le pyrogallate basique de bismuth $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{OBi})(\text{OH})$.

Les dérivés du bismuth qui sont utilisés de préférence pour conduire le procédé selon l'invention sont : les oxydes de bismuth ; les hydroxydes de bismuth ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'hydracides minéraux ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'oxyacides minéraux ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques ; et les phénates de bismuth ou de bismuthyle.

Un groupe d'activateurs qui conviennent particulièrement bien à la réalisation de l'invention est constitué par : les oxydes de bismuth Bi_2O_3 et Bi_2O_4 ; l'hydroxyde de bismuth $\text{Bi}(\text{OH})_3$; le sulfate neutre de bismuth $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$; le chlorure de bismuth BiCl_3 ; le bromure de bismuth BiBr_3 ; l'iodure de bismuth BiI_3 ; le nitrate neutre de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$; le nitrate de bismuthyle $\text{BiO}(\text{NO}_3)$; le carbonate de bismuthyle $(\text{BiO})_2\text{CO}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$; l'acétate de bismuth $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$; le salicylate de bismuthyle $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{BiO})(\text{OH})$.

La quantité d'activateur utilisée, exprimée par la quantité de métal contenue dans l'activateur par rapport au poids du métal M_1 engagé, peut varier dans de larges limites. Par exemple, cette quantité peut être aussi petite que 1 % et peut atteindre 200 % du poids de métal M_1 engagé et même le dépasser sans inconvénient. Avantageusement, elle se situe aux environs de 100 %.

La réaction d'oxydation effectuée conformément à l'invention est conduite en milieu basique.

On fait appel à titre d'agents basiques, aux bases alcalines ou alcalino-terreuses parmi lesquelles on peut citer des hydroxydes tels que l'hydroxyde de sodium, de potassium ou de lithium.

Pour des considérations économiques, on fait appel à l'hydroxyde de sodium ou de potassium.

La concentration de la solution basique de départ n'est pas critique. La solution d'hydroxyde de métal alcalin mise en œuvre a une concentration
5 généralement comprise entre 2 et 25 %, de préférence entre 2 et 10 % en poids.

La quantité de base introduite dans le milieu réactionnel est telle que le rapport entre le nombre de moles de OH^- et le nombre de moles d'aldéhyde varie entre 0,9 et 1,1, de préférence égal à environ 1.

Si ledit composé présente des fonctions salifiables autres que le groupe
10 carboxylique formé, on introduit donc la quantité de base nécessaire pour salifier toutes les fonctions salifiables.

La concentration pondérale du composé de formule (I) dans la phase liquide est habituellement comprise entre 1 % et 40 %, de préférence entre 2 % et 30 %.

15 Il y a présence d'eau dans le milieu réactionnel dont la quantité doit être suffisante pour solubiliser le sel de l'acide formé.

L'eau peut être apportée par la solution basique.

Conformément à l'invention, la température d'oxydation est choisie de préférence, dans une gamme de température allant de 20°C à 60°C, de
20 préférence, entre 30°C et 40°C.

On opère généralement à pression atmosphérique, mais l'on peut travailler sous pression entre 1 et 20 bar.

En ce qui concerne les conditions d'agitation, l'Homme du Métier est capable de les déterminer afin de maintenir un régime diffusionnel.

25 A titre indicatif, on peut préciser que dans le cas d'un réacteur de 3,2 litres équipé d'un agitateur de type 4 pales inclinées plongeant dans le milieu réactionnel, les conditions d'agitation varient avantageusement entre 500 et 700 tours/min.

Pratiquement une manière d'exécuter le procédé consiste à introduire l'eau,
30 l'agent basique, le catalyseur à base de palladium et/ou de platine, l'activateur, puis en dernier l'aldéhyde à oxyder.

Ensuite, on porte le mélange réactionnel maintenu sous balayage de gaz inerte (par exemple azote) à la température réactionnelle souhaitée puis l'on introduit l'oxygène ou un gaz en contenant.

35 Le mélange est ensuite agité à la température désirée jusqu'à consommation d'une quantité d'oxygène correspondant à celle nécessaire pour transformer le groupe formyle en groupe carboxylique.

En fin de réaction qui dure de préférence, entre 30 minutes et 6 heures, on récupère le composé carboxylique répondant à la formule (II), formule correspondant à la formule (I), dans laquelle le groupe CHO est remplacé par COOM ; M représentant le cation qui correspond à celui de la base engagée.

5 Puis, après refroidissement s'il y a lieu, on sépare la masse catalytique du milieu réactionnel, par exemple par filtration.

Dans une étape suivante, on acidifie le milieu résultant par addition d'un acide protonique d'origine minérale, de préférence l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique ou d'un acide organique tel que par exemple, l'acide
10 méthanesulfonique jusqu'à obtention d'un pH inférieur au pKa de l'acide obtenu.

La concentration de l'acide est indifférente et l'on fait appel de préférence, aux formes commerciales.

L'acidification se fait généralement entre la température ambiante (le plus souvent entre 15°C et 25°C).

15 On récupère ensuite l'acide d'une manière classique selon les techniques classiques de séparation par exemple par distillation. On peut extraire la phase organique par un solvant, par exemple un hydrocarbure aromatique, de préférence le toluène puis la phase organique est distillée pour récupérer d'abord le solvant éventuellement l'aldéhyde de départ et puis l'acide
20 carboxylique formé et éventuellement des sous produits formés.

Il répond à la formule (III), formule correspondant à la formule (I), dans laquelle le groupe CHO est remplacé par COOH.

25 Le procédé de l'invention s'applique particulièrement à la préparation des acides carboxyliques insaturés de type terpénique et plus préférentiellement à l'acide gérannique.

On peut conduire la réaction dans n'importe quel type de réacteur à condition de choisir les paramètres de procédé permettant de travailler en régime physique par rapport à l'oxygène.

30 On donne à titre illustratif, différents exemples de réalisation de l'invention.

Dans les exemples, le taux de transformation (TT) correspond au rapport entre le nombre de substrat transformées et le nombre de moles de substrat engagées.

35 Le rendement (RR) correspond au rapport entre le nombre de moles de produit formées (acide carboxylique) et le nombre de moles de substrat engagées.

Exemple 1

Dans un réacteur de 150 ml en verre, on introduit 100 g d'eau, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 12 g de platine sur charbon activé contenant 50 % en poids d'eau et titrant 2,5 % en poids de platine exprimé sur le catalyseur sec, 0,167 g d'oxyde de bismuth et 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

On introduit alors 20 g de citral et l'on introduit de l'air à un débit de 35 ml/minute et l'on chauffe le milieu à 45°C.

Après 4 heures dans ces conditions, on analyse le milieu réactionnel par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et l'on obtient les résultats suivants :

- taux de transformation = 71 %
- rendement = 21 %

15 Exemple 2

Dans un réacteur de 150 ml en verre, on introduit 100 g d'eau, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 12 g de platine sur charbon activé contenant 50 % en poids d'eau et titrant 2,5 % en poids de platine exprimé sur le catalyseur sec, 0,84 g d'oxyde de bismuth et 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

On ajoute alors 20 g de citral et de l'air sous un courant de 35 ml /min en maintenant la température à 45 °C.

Après 4 heures dans ces conditions, on analyse le milieu réactionnel par CPG et l'on obtient les résultats suivants :

- taux de transformation = 60 %
- rendement = 15 %

Exemple 3

Dans un réacteur de 150 ml en verre, on introduit 100 g d'eau, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 12 g de platine sur charbon activé contenant 50 % en poids d'eau et titrant 2,5 % en poids de platine exprimé sur le catalyseur sec, 0,167 g d'oxyde de bismuth et 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

On introduit alors 20 g de citral et l'on introduit de l'air à un débit de 35 ml/minute et l'on chauffe le milieu à 35°C.

Après 4 heures dans ces conditions, on analyse le milieu réactionnel par CPG et l'on obtient les résultats suivants :

- taux de transformation = 50 %
- rendement = 30 %

5

Exemple 4

Dans un réacteur de 150 ml en verre, on introduit 50 g d'eau, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 12 g de platine sur charbon activé contenant 50 % en poids d'eau et titrant 2,5 % en poids de platine exprimé sur le catalyseur sec, 0,167 g d'oxyde de bismuth et 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

10

On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

On introduit alors 20 g de citral et l'on introduit de l'air à un débit de 35 ml/minute et l'on chauffe le milieu à 35°C.

15

Après 4 heures dans ces conditions on analyse le milieu réactionnel par CPG et l'on obtient les résultats suivants :

Les résultats obtenus sont les suivants :

- taux de transformation = 71 %
- rendement = 30 %

20

Exemple 5

Dans un réacteur de 150 ml en verre, on introduit 100 g d'eau, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 10,5 g de palladium sur charbon activé contenant 50 % en poids d'eau et titrant 3,0 % en poids de palladium exprimé sur le catalyseur sec, 0,167 g d'oxyde de bismuth et 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

25

On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

On introduit alors 20 g de citral et l'on introduit de l'air à un débit de 35 ml/minute et l'on chauffe le milieu à 45°C.

30

Après 4 heures dans ces conditions, on analyse le milieu réactionnel par CPG et l'on obtient les résultats suivants :

- taux de transformation = 36 %
- rendement = 9 %

35

Exemple 6

Dans un réacteur de 150 ml en verre, on introduit 100 g d'eau, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 3,0 g de platine sur charbon activé

sec et titrant 3,5 % en poids de platine plus 3,5 % en poids de Bi, on ajoute 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

On introduit alors 20 g de citral et l'on introduit de l'air à un débit de 60 ml/min et l'on chauffe le milieu à 45°C.

Après 4 heures dans ces conditions, on analyse le milieu réactionnel par CPG et l'on obtient les résultats suivants :

- taux de transformation = 31 %
- rendement = 18 %

Exemple comparatif 7

Dans cet exemple, il n'y a pas de bismuth.

Dans un réacteur de 150 ml en verre, on introduit 100 g d'eau, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 3,0 g de platine sur charbon activé sec et titrant 3,5 % en poids de platine, on ajoute 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

On introduit alors 20 g de citral et l'on introduit de l'air à un débit de 35ml/min et l'on chauffe le milieu à 45°C.

Après 4 heures dans ces conditions, on analyse le milieu réactionnel par CPG.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- taux de transformation = 24 %
- rendement = 1 %

Exemple comparatif 8

Dans un réacteur de 150 ml en verre, on introduit 50 g d'eau, 50 ml de dioxane, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 12 g de platine sur charbon activé contenant 50 % d'eau et titrant 2,5 % en poids de platine exprimé sur le catalyseur sec, 0,167 g d'oxyde de bismuth et 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

On introduit alors 20 g de citral et on introduit de l'air à un débit de 35ml/min et l'on chauffe le milieu à 45°C .

Après 4 heures dans ces conditions, on analyse le milieu réactionnel par CPG et on obtient les résultats suivants :

- taux de transformation = 81 %
- rendement = 21%

Revendications

- 1 - Procédé de préparation d'un acide carboxylique insaturé, à partir de l'aldéhyde correspondant caractérisé par le fait qu'il consiste à effectuer l'oxydation dudit aldéhyde, en milieu basique contrôlé et à l'aide d'oxygène moléculaire ou un gaz en contenant, en présence d'un catalyseur à base de palladium et/ou de platine et d'un activateur à base de bismuth, dans des conditions telles que l'oxydation se fait en régime diffusionnel.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'aldéhyde de départ est un aldéhyde aliphatique ou cycloaliphatique présentant au moins une insaturation, une double liaison ou une triple liaison.
- 3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé par le fait que l'aldéhyde de départ est un aldéhyde aliphatique présentant deux doubles liaisons dont au moins une est conjuguée avec le groupe carbonyle.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que l'aldéhyde de départ est un aldéhyde terpénique.
- 5 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'aldéhyde de départ répond à la formule (I) :

$$A - CHO \quad (I)$$
dans ladite formule (I) :
- A représente un groupe hydrocarboné présentant au moins une insaturation ayant de 4 à 19 atomes de carbone qui peut être un groupe aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe carbocyclique saturé ou insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un enchaînement d'un groupe aliphatique saturé ou insaturé et/ou d'un carbocycle saturé, insaturé ou aromatique.
- 6 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que l'aldéhyde répond à la formule (I) dans laquelle A représente un groupe aliphatique acyclique linéaire ou ramifié ayant de préférence de 4 à 19 atomes de carbone comprenant une à plusieurs insaturations sur la chaîne, généralement, 1 à 5 insaturations qui peuvent être des doubles liaisons simples ou conjuguées ou des triples liaisons : l'insaturation pouvant être en bout de chaîne et/ou bien à l'intérieur de la chaîne et/ou conjuguée avec le groupe CO.

- 7 - Procédé selon la revendication 6 caractérisé par le fait que l'aldéhyde répond à la formule (I) dans laquelle A représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 4 à 19 atomes de carbone et comprenant au moins une double liaison, de préférence deux doubles liaisons dont au moins une est conjuguée avec le groupe CO.
- 8 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que l'aldéhyde répond à la formule (I) dans laquelle A représente un carbocycle ayant de 3 à 8 atomes de carbone dans le cycle, de préférence, 5 ou 6 et comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, de préférence, 1 ou 2 doubles liaisons.
- 9 - Procédé selon la revendication 8 caractérisé par le fait que l'aldéhyde répond à la formule (I) dans laquelle A représente un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence 5 ou 6 et comprenant une double liaison.
- 10 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que l'aldéhyde répond à la formule (I) dans laquelle A représente un groupe carbocyclique polycyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone dans chaque cycle et dont au moins l'un des cycles comprend une insaturation ; l'autre cycle pouvant être saturé ou aromatique.
- 11 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'aldéhyde de départ est le citral, le préнал ou le rétinál.
- 12 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le catalyseur au platine et/ou palladium, est apporté sous forme de noir de platine, de noir de palladium, d'oxyde de platine, d'oxyde de palladium ou de métal noble lui-même déposé sur des supports divers tels que le noir de carbone, le graphite, le charbon activé, les alumines et silices activées ou des matériaux équivalents, de préférence le noir de carbone.
- 13 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la quantité de catalyseur à mettre en œuvre, exprimée en poids de métal M_1 par rapport à celui du composé de formule (I) varie de 0,001 à 10 % et, de préférence, de 0,002 à 2 %.

14 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que l'activateur est un dérivé organique ou inorganique du bismuth pris dans le groupe formé par : les oxydes de bismuth ; les hydroxydes de bismuth ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'hydracides minéraux, de préférence les chlorure, bromure, iodure ;
 5 les sels de bismuth ou de bismuthyle d'oxyacides minéraux, de préférence les sulfite, sulfate, nitrite, nitrate, phosphite, phosphate ; pyrophosphate, carbonate, perchlorate ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques, de préférence les acétate, propionate, salicylate, benzoate, oxalate, tartrate, lactate, citrate ; les phénates de bismuth ou de
 10 bismuthyle, de préférence les gallate et pyrogallate.

15 - Procédé selon la revendication 16 caractérisé par le fait que le dérivé du bismuth est pris dans le groupe formé par : les oxydes de bismuth Bi_2O_3 et Bi_2O_4 ; l'hydroxyde de bismuth $\text{Bi}(\text{OH})_3$; le chlorure de bismuth BiCl_3 ; le
 15 bromure de bismuth BiBr_3 ; l'iodure de bismuth BiI_3 ; le sulfate neutre de bismuth $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$; le nitrate neutre de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$; le nitrate de bismuthyle $\text{BiO}(\text{NO}_3)$; le carbonate de bismuthyle $(\text{BiO})_2\text{CO}_3, 0,5 \text{H}_2\text{O}$; l'acétate de bismuth $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$; le salicylate de bismuthyle $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{BiO})\text{OH}$.

20 16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que la quantité d'activateur exprimée en poids de bismuth par rapport au poids du métal M_1 engagé varie entre 1 et 200 % et se situe de préférence aux environs de 100 %.

25 17 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'agent basique utilisé est la soude ou la potasse.

30 18 - Procédé selon la revendication 19 caractérisé par le fait que la quantité de base introduite dans le milieu réactionnel est telle que le rapport entre le nombre de moles de OH^- et le nombre de moles d'aldéhyde varie entre 0,9 et 1,1, de préférence égal à environ 1.

35 19 - Procédé selon la revendication 19 caractérisé par le fait que la quantité d'eau dans le milieu réactionnel doit être suffisante pour solubiliser le sel de l'acide formé.

20 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la température d'oxydation est choisie entre 20°C et 60°C , de préférence, entre 30°C et 40°C .

14 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'activateur est un dérivé organique ou inorganique du bismuth pris dans le groupe formé par : les oxydes de bismuth ; les hydroxydes de bismuth ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'hydracides minéraux, de préférence les chlorure, bromure, iodure ;
 5 les sels de bismuth ou de bismuthyle d'oxyacides minéraux, de préférence les sulfite, sulfate, nitrite, nitrate, phosphite, phosphate ; pyrophosphate, carbonate, perchlorate ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques, de préférence les acétate, propionate, salicylate, benzoate, oxalate, tartrate, lactate, citrate ; les phénates de bismuth ou de
 10 bismuthyle, de préférence les gallate et pyrogallate.

15 - Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que le dérivé du bismuth est pris dans le groupe formé par : les oxydes de bismuth Bi_2O_3 et Bi_2O_4 ; l'hydroxyde de bismuth $\text{Bi}(\text{OH})_3$; le chlorure de bismuth BiCl_3 ; le
 15 bromure de bismuth BiBr_3 ; l'iodure de bismuth BiI_3 ; le sulfate neutre de bismuth $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$; le nitrate neutre de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; le nitrate de bismuthyle $\text{BiO}(\text{NO}_3)$; le carbonate de bismuthyle $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$; l'acétate de bismuth $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$; le salicylate de bismuthyle $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{BiO})\text{OH}$.
 20

16 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la quantité d'activateur exprimée en poids de bismuth par rapport au poids du métal M_1 engagé varie entre 1 et 200 % et se situe de préférence aux environs de 100 %.

25 17 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'agent basique utilisé est la soude ou la potasse.

18 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la quantité de base introduite dans le milieu réactionnel est telle que le rapport entre le nombre
 30 de moles de OH^- et le nombre de moles d'aldéhyde varie entre 0,9 et 1,1, de préférence égal à environ 1.

19 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la quantité d'eau dans le milieu réactionnel doit être suffisante pour solubiliser le sel de
 35 l'acide formé.

20 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la température d'oxydation est choisie entre 20°C et 60°C , de préférence, entre 30°C et 40°C .

- 21 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la pression est la pression atmosphérique.
- 5 22 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que les conditions d'agitation sont telles que le régime de la réaction est un régime diffusionnel.
- 10 23 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait qu'il consiste à introduire l'eau, l'agent basique, le catalyseur à base de palladium et/ou de platine, l'activateur, puis en dernier l'aldéhyde à oxyder.
- 24 - Procédé selon la revendication 23 caractérisé par le fait que l'on réduit le métal M_1 par du formol.
- 15 25 - Procédé selon l'une des revendications 22 et 23 caractérisé par le fait que l'on porte le mélange réactionnel maintenu sous balayage de gaz inerte (de préférence, l'azote) à la température réactionnelle souhaitée puis l'on introduit l'oxygène ou d'un gaz en contenant.
- 20 26 - Procédé selon la revendication 25 caractérisé par le fait que l'on agite le milieu à la température désirée jusqu'à consommation d'une quantité d'oxygène correspondant à celle nécessaire pour transformer le groupe formyle en groupe carboxylique.
- 25 27 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'on récupère l'acide carboxylique formé après un traitement acide.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

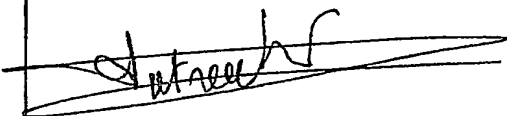
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 02080/MCDR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 07731	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE PRÉPARATION D'UN ACIDE CARBOXYLIQUE INSATURE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA CHIMIE 26, Quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE BILLANCOURT FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		JACQUOT	
Prénoms		Roland	
Adresse	Rue	15, rue des Pinsons	
	Code postal et ville	69340	FRANCHEVILLE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Marie-Claude DUTRUC-ROSSET 18 septembre 2002			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.